

明 細 書

炭素繊維束及びその製造方法、並びに熱可塑性樹脂組成物及びその成形品

技術分野

- [0001] 本発明は、熱可塑性樹脂の補強材として用いられる炭素繊維束及びその製造方法に関するものである。また、これら炭素繊維束を用いた熱可塑性樹脂組成物及びその成形品に関するものである。

背景技術

- [0002] 炭素繊維束とは、炭素からなる単繊維が複数まとまった形態をなしているものであり、熱可塑性樹脂等の補強材として用いられるものである。
- [0003] 熱可塑性樹脂の補強材として用いられる場合、炭素繊維束は、5〜15mm長に切断された形態で一般に供される。この炭素繊維束と熱可塑性樹脂とを混練したペレットを製造するに当たっては、炭素繊維束が定量的に押出機内に供されることが必要であるが、そのためには炭素繊維束の形態安定性が重要である。形態が適切でない、吐出斑の原因となり得る。また、一定の押出速度が得られなくなるため、ストランド切れが発生し、ペレットの生産性が大幅に低下する恐れもある。
- [0004] さらに、長繊維ペレットといわれる材料も注目されており、その際は炭素繊維束は連続繊維の形態で、ペレット製造工程に投入されることになる。この場合、炭素繊維束には毛羽やフライが発生し易く、また、バラケ易く、その取り扱いが難しい。
- [0005] さらに、炭素繊維束を織物にして熱可塑性樹脂を含浸させたシート材料として使用される場合もあり、炭素繊維束の製織性や製織後の織布の取り扱い性なども重要な特性となっている。
- [0006] 以上のような理由により、炭素繊維束の取り扱い性や、炭素繊維束を配合した材料の物性を向上させることを目的に、例えばエポキシ樹脂を主成分とするような、マトリックス樹脂に適合性のあるサイジング剤を、例えば2〜5質量%程度表面に付着させるサイジング処理により収束された炭素繊維束が、一般的に用いられている。
- [0007] ここで、マトリックス樹脂として用いられる熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネート樹

脂、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂などがよく用いられるが、最近、リサイクル性、経済性の面からポリオレフィン系樹脂が用いられるケースが増えてきている。特にポリプロピレン樹脂は、近年注目されている樹脂である。

[0008] ポリオレフィン系樹脂は、基本的に無極性であることから、炭素繊維やガラス繊維との界面接着性が非常に悪く、補強材としての機械特性の向上効果が十分に発現しないことが多い。そのため、マトリックス樹脂に酸変性ポリオレフィン系樹脂を添加して接着性を向上させる方法、ポリオレフィン系樹脂とシランカップリング剤より構成するサイジング剤で炭素繊維やガラス繊維をサイジング処理する方法などが知られている。さらには、特開平6-107442号公報(特許文献1)にあるように、酸変性ポリプロピレンを必須成分とするサイジング剤で炭素繊維やガラス繊維などをサイジング処理する方法が知られている。

[0009] しかしながら、マトリックス樹脂に酸変性ポリオレフィン系樹脂を添加する方法では、酸変性ポリオレフィン系樹脂を多量に添加する必要があり、リサイクル性、経済性において優れたものとはならない。また、シランカップリング剤を含むサイジング剤でサイジング処理する方法では、炭素繊維の場合は、ガラス繊維に比べて表面に存在する水酸基がそれほど多くないため、界面接着性を向上させる効果がかなり低かった。

[0010] また、特許文献1に記載されている酸変性ポリプロピレンを必須成分とするサイジング剤でサイジング処理する方法は、ポリオレフィン系樹脂との比較的良好な界面接着性を実現するが、炭素繊維の場合におけるその効果は十分ではなかった。

特許文献1:特開平6-107442号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] そこで、本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであり、ポリオレフィン系樹脂、特にポリプロピレン樹脂との良好な界面接着性を発現できる炭素繊維束を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、
単繊維を複数有する炭素繊維束であって、

主鎖が炭素-炭素結合で形成され、側鎖の少なくとも一部または主鎖の末端の少なくとも一部に酸基を有し、ASTM D1386に準じて測定された酸価が23-120mg KOH/gである重合体、あるいは、

主鎖が炭素-炭素結合で形成され、側鎖の少なくとも一部または主鎖の末端の少なくとも一部にエポキシ基及びエステル基の少なくとも一方を有する重合体、を含むサイジング剤でサイジング処理された炭素繊維束である。特に以下の実施形態が挙げられる。

[1]エポキシ樹脂からなるプレサイジング剤でプレサイジング処理された後に、前記サイジング処理されたものである炭素繊維束。

[2]前記単繊維が、前記単繊維の円周長さ $2\mu\text{m}$ ×繊維軸方向長さ $1\mu\text{m}$ の領域での最高部と最低部の高低差が40nm以上である複数の皺を表面に有するものである炭素繊維束。

- [0013] 上記[1]の炭素繊維束の製造方法としては、特に以下の実施形態が挙げられる。単繊維を複数有する炭素繊維束の製造方法であって、該炭素繊維束を、エポキシ樹脂からなるプレサイジング剤でプレサイジング処理する工程と、該プレサイジング処理された炭素繊維束を、主鎖が炭素-炭素結合で形成され、側鎖の少なくとも一部または主鎖の末端の少なくとも一部に酸基を有し、ASTM D1386に準じて測定された酸価が23-120mg KOH/gである重合体、あるいは、主鎖が炭素-炭素結合で形成され、側鎖の少なくとも一部または主鎖の末端の少なくとも一部にエポキシ基及びエステル基の少なくとも一方を有する重合体を含むサイジング剤を水に溶解または分散させた水系サイジング剤溶液を用いて、該サイジング剤が全体の1-5質量%となるようにサイジング処理する工程と、前記炭素繊維束を所定長さに切断する工程と、所定長さに切断された前記炭素繊維束を乾燥する工程とを有する炭素繊維束の製造方法。

- [0014] 上記[2]の炭素繊維束の製造方法としては、特に以下の実施形態が好適である。

円周長さ $2\mu\text{m}$ ×繊維軸方向長さ $1\mu\text{m}$ の領域での最高部と最低部の高低差が 40nm 以上となる複数の皺を表面に有する単繊維を、複数有する炭素繊維束の製造方法であって、

該炭素繊維束を、

主鎖が炭素-炭素結合で形成され、側鎖の少なくとも一部または主鎖の末端の少なくとも一部に酸基を有し、ASTM D1386に準じて測定された酸価が $23\sim 120\text{mg KOH/g}$ である重合体、あるいは、

主鎖が炭素-炭素結合で形成され、側鎖の少なくとも一部または主鎖の末端の少なくとも一部にエポキシ基及びエステル基の少なくとも一方を有する重合体

を含むサイジング剤を水に溶解または分散させた水系サイジング剤溶液を用いて、該サイジング剤が全体の $1\sim 5\text{質量}\%$ となるようにサイジング処理する工程と、

前記炭素繊維束の含水量を $20\sim 60\text{質量}\%$ に調整して、前記炭素繊維束を所定長さに切断する工程と、

所定長さに切断された前記炭素繊維束を乾燥する工程と

を有する炭素繊維束の製造方法。

[0015] また、本発明は、熱可塑性樹脂と、上記の炭素繊維束とを含む熱可塑性樹脂組成物であって、前記炭素繊維束の含有量が $3\sim 60\text{質量}\%$ である熱可塑性樹脂組成物である。

[0016] さらに、本発明は、上記の熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形品である。

発明の効果

[0017] 本発明の炭素繊維束によれば、ポリオレフィン系樹脂、特にポリプロピレン樹脂との良好な界面接着性を発現することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0018] 本発明の炭素繊維束は、単繊維を複数有する炭素繊維束であって、主鎖が炭素-炭素結合で形成され、側鎖の少なくとも一部または主鎖の末端の少なくとも一部に酸基を有し、ASTM D1386に準じて測定された酸価が $23\sim 120\text{mg KOH/g}$ である重合体、あるいは、

主鎖が炭素-炭素結合で形成され、側鎖の少なくとも一部または主鎖の末端の少な

くとも一部にエポキシ基及びエステル基の少なくとも一方を有する重合体、を含むサイジング剤でサイジング処理された炭素繊維束である。特に好適な実施形態として、以下のものが挙げられる。

[1]エポキシ樹脂からなるプレサイジング剤でプレサイジング処理された後に、前記サイジング処理されたものである炭素繊維束。

[2]前記単繊維が、前記単繊維の円周長さ $2\mu\text{m}$ ×繊維軸方向長さ $1\mu\text{m}$ の領域での最高部と最低部の高低差が 40nm 以上である複数の皺を表面に有するものである炭素繊維束。

[0019] [サイジング処理する前の炭素繊維束]

本発明において、サイジング処理する前の炭素繊維束には、特に限定はなく、公知の単繊維を複数有する炭素繊維束を使用することができる。通常は、平均直径 $5\sim 8\mu\text{m}$ 程度の単繊維が $1000\sim 50000$ 本程度まとまった形態をなしている。この炭素繊維束を構成する単繊維は、アクリロニトリル重合体や、石油、石炭からとれるピッチ等を、繊維化し炭素化することで得られるものであり、炭素化処理後のもの、湿式電解酸価処理して表面に酸素含有官能基を導入したもの、プレサイジング処理されたものを使用できる。

[0020] 特に、本発明で好適に使用できる、サイジング処理する前の炭素繊維束として、
(I-1)円周長さ $2\mu\text{m}$ ×繊維軸方向長さ $1\mu\text{m}$ の領域での最高部と最低部の高低差が 40nm 以上となる複数の皺を表面に有する単繊維を、複数有するもの、
(I-2)エポキシ樹脂からなるプレサイジング剤でプレサイジング処理されたもの、
が挙げられる。

[0021] 本発明において、炭素繊維束は、円周長さ $2\mu\text{m}$ ×繊維軸方向長さ $1\mu\text{m}$ の領域での最高部と最低部の高低差が 40nm 以上となる複数の皺を表面に有する単繊維を、複数有するものが好ましい[(I-1)]。また、最高部と最低部の高低差は、単繊維の直径の 10% 以下であることが好ましい。なお、単繊維表面に存在する皺の深さは、円周長さ $2\mu\text{m}$ ×繊維軸方向長さ $1\mu\text{m}$ の領域での最高部と最低部の高低差によって規定されるものである。単繊維の表面の皺とは、ある方向に $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有する凹凸の形態を指すものである。またその方向には特に限定はなく、繊維軸方

向に平行なものでも、垂直なものでも、ある角度を有するものでもよい。単繊維を複数有する炭素繊維束の一般的な製造方法から、通常の単繊維表面には繊維軸方向にほぼ平行な皺が存在する。高低差は、走査型原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて単繊維の表面を走査して得られる表面形状を基に、以下のようにして見積もることができる。

- [0022] 炭素繊維束の単繊維を数本試料台上にのせ、両端を固定し、さらに周囲にドータイを塗り測定サンプルとする。原子間力顕微鏡 (セイコーインスツルメンツ (株) 製、SPI3700/SPA-300 (商品名)) によりシリコンナイトライド製のカンチレバーを使用し、AFMモードにて単繊維の円周方向に2〜7 μm の範囲を、繊維軸方向長さ1 μm に渡り少しづつづらしながら繰り返し走査し、得られた測定画像を二次元フーリエ変換にて低周波成分をカットしたのち逆変換を行う。そうして得られた単繊維の曲率を除去した断面の平面画像より、円周長さ2 μm \times 繊維軸方向長さ1 μm の領域での最高部と最低部の高低差を読み取る。
- [0023] このような単繊維を複数有する炭素繊維束としては、例えば、三菱レイヨン (株) 製TR50S、TR30L (以上、商品名) などが挙げられる。
- [0024] 上記単繊維は、断面の長径と短径との比 (長径/短径) が1.03〜1.20であることが好ましい。長径/短径が1.03より小さいと、サイジング処理後サイジング剤により、単繊維同士の接着が強く、樹脂との混合・含浸時の単繊維へのバラケ性が悪くなり、均一に分散した成型品が得られない場合があり、1.20より大きいと、単繊維同士の接着が弱く、バラケ易い炭素繊維束となり、所定長さの切断工程の安定性、切断後の炭素繊維束の形態安定性が悪くなる場合がある。特に好ましくは、1.05〜1.15である。なお、上記の長径/短径の値は、下記のように測定することができる。
- [0025] 内径1mmの塩化ビニル樹脂製のチューブ内に測定用の炭素繊維束を通した後、これをナイフで輪切りにして試料とする。ついで、その試料を、断面が上を向くようにしてSEM試料台に接着し、さらにAuを約10nmの厚さにスパッタリングしてから、走査型電子顕微鏡 (PHILIPS社製、XL20 (商品名)) により、加速電圧7.00kV、作動距離31mmの条件で断面を観察し、単繊維断面の長径および短径を測定する。
- [0026] 上記単繊維は、ICP発光分析法によって測定されるSi量が500ppm以下であるこ

とが好ましい。Si量が500ppmを超えると、マトリックス樹脂との濡れ性や界面接着性が悪くなる場合がある。特に好ましくは、350ppm以下である。なお、上記のSi量は下記のように測定することができる。

- [0027] 炭素繊維束を、風袋既知の白金るつぼに入れ600〜700℃マッフル炉で灰化し、その質量を測定して灰分を求める。次に炭酸ナトリウムを規定量加え、バーナーで溶解し、DI水(イオン交換水)で溶解しながら50mlポリメスフラスコに定容する。本試料をICP発光分析法によりSiの定量を行う。
- [0028] 本発明において、炭素繊維束は、エポキシ樹脂からなるプレサイジング剤でプレサイジング処理されたものが好ましい〔I-2〕。なお、プレサイジング処理とは、炭素繊維束にプレサイジング剤を付着させる処理のことである。このプレサイジング処理により、炭素繊維束の収束性を高めことが可能であり、同時に、炭素繊維束と後述するサイジング剤との親和性を高めることが可能である。
- [0029] エポキシ樹脂からなるプレサイジング剤は、炭素繊維束の単繊維との親和性や取り扱い性に優れ、少量で単繊維を収束させることができることから、好適である。また、エポキシ樹脂からなるプレサイジング剤でプレサイジング処理された炭素繊維束は、後のサイジング処理の工程において、ローラへの炭素繊維束の巻き付きが発生しないなど、優れた工程通過性を有するものとなる。また、本発明で用いるサイジング剤との濡れ性も良好で、サイジング剤を均一に付着させることが可能になる。
- [0030] エポキシ樹脂からなるプレサイジング剤で炭素繊維束をプレサイジング処理する際、通常は、水溶性または水分散性エポキシ樹脂を水に溶解または分散させた水系プレサイジング剤溶液を用いる。水溶性または水分散性のエポキシ樹脂としては、特に限定されるものではなく、公知のものを用いることができる。また、水系で使用できるものであれば、変性エポキシ樹脂を用いることもできる。また、1種のエポキシ樹脂を単独で用いる他、2種以上を混合して用いることもできる。また、後述するサイジング剤を付着させる工程の通過性等の観点から、エポキシ樹脂は、室温で液状のものと固状のものとを併用することがより好ましい。
- [0031] 水溶性のエポキシ樹脂としては、エチレングリコール鎖の両端にグリシジル基を有するものや、A型、F型、S型等のビスフェノールの両端にエチレンオキサイドが付加

されその両端にグリシジル基を有するものなどが挙げられる。また、グリシジル基の代わりに、脂環式エポキシ基を有するものを用いることもできる。

[0032] 水分散性のエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格型エポキシ樹脂、脂肪族系エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂(例えば、大日本インキ化学工業(株)製HP7200(商品名))、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、DPPノボラック型エポキシ樹脂(例えば、ジャパンエポキシレジン(株)製エピコート157S65(商品名))等が挙げられる。また、グリシジル基の代わりに、脂環式エポキシ基を有するものを用いることもできる。

[0033] 水分散性のエポキシ樹脂からなるプレサイジング剤を用いる場合には、さらに乳化剤が添加された水性エマルションを用いて、プレサイジング処理するのが好ましい。乳化剤としては、特に限定されるものではないが、アニオン系、カチオン系、ノニオン系乳化剤などを用いることができる。中でも、乳化性能が良好で、また低価格であることから、アニオン系又はノニオン系乳化剤が好ましい。また、プレサイジング剤の安定性を阻害しないことから、ノニオン系乳化剤が特に好ましい。

[0034] ノニオン系乳化剤としては、ポリエチレングリコール型(高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物など)、多価アルコール型(グリセリンの脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミドなど)などの乳化剤が挙げられる。ただし、ノニオン系乳化剤のHLBは通常8〜20のものを用いる。HLBがこの範囲外のノニオン系乳化剤を用いると、安定な水性エマルションが得られないことがある。

[0035] アニオン系乳化剤としては、カルボン酸塩型(オレイン酸カリウム、オレイン酸ナトリウムなど)、スルホン酸塩型(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなど)、硫酸エステル塩型(ラウリル硫酸ナトリウムなど)などが挙げられる。中和剤としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸カリウム、炭

酸カルシウム、重炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、重炭酸マグネシウム、モノラウリルアミン、トリメチルアミン、ジメチルモノエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、アンモニアなどが挙げられる。還元剤としては、亜硫酸ナトリウムなどが挙げられる。

- [0036] 乳化方法としては、攪拌翼を備えたバッチを用いる方法、ボールミルを用いる方法、振盪器を用いる方法、ガウリンホモジナイザなどの高せん断乳化機を用いる方法などが挙げられる。乳化温度は、用いるプレサイジング剤の軟化温度より高く設定することで、十分な安定性を有する水性エマルションが得られる。乳化に要する時間は、通常数分〜2時間である。乳化後は、室温まで冷却を行うことにより、水性エマルションが得られる。水性エマルションの濃度は特に限定はないが、プレサイジング剤の濃度で5〜60質量%となるように水で希釈される。
- [0037] プレサイジング剤が分散した水性エマルションには、必要に応じて、他のサイジング剤（例えば、酢酸ビニル樹脂エマルション、ウレタン樹脂エマルション、アクリル樹脂エマルションなど）や、シランカップリング剤、帯電防止剤と併用することができ、さらに潤滑剤や平滑剤とも併用することができる。
- [0038] このようなプレサイジング剤の付着量は、炭素繊維束全体に対して0.1〜2.0質量%が好ましく、0.2〜1.2質量%がより好ましい。かかる範囲であれば炭素繊維束の単繊維表面を覆うプレサイジング剤の分子層が1〜3層程度となり、好適である。付着量が2.0質量%を超えると、単繊維間にプレサイジング剤が介在してブリッジングが発生し、単繊維同士の擬似接着により、単繊維間の動きが拘束され、炭素繊維束の広がり性が悪くなり、ひいては炭素繊維束の均一性が損なわれてしまう恐れがある。また、後の工程で付着させるサイジング剤の浸透性が阻害され、均一な炭素繊維束を得ることが難しくなるなど、炭素繊維束としての特性が悪化する恐れもある。一方、付着量が0.1質量%未満では、プレサイジング剤を付着させる効果が発現せず、工程通過性、取り扱い性、サイジング剤との親和性に優れた炭素繊維束が得られなくなる恐れがある。
- [0039] プレサイジング処理は、後述するサイジング剤によるサイジング処理の方法と同様の手法により行うことができる。

[0040] [サイジング処理に使用するサイジング剤]

本発明において、炭素繊維束は、
主鎖が炭素-炭素結合で形成され、側鎖の少なくとも一部または主鎖の末端の少なくとも一部に酸基を有し、ASTM D1386に準じて測定された酸価が23〜120mg KOH/gである重合体、あるいは、
主鎖が炭素-炭素結合で形成され、側鎖の少なくとも一部または主鎖の末端の少なくとも一部にエポキシ基及びエステル基の少なくとも一方を有する重合体、
を含むサイジング剤でサイジング処理されたものである。

[0041] 本発明にかかるサイジング処理の方法は、上記の重合体を含むサイジング剤を炭素繊維束に付着させる工程を有する。先に述べたとおり、上記の重合体を含むサイジング剤を付着させる炭素繊維束は、プレサイジング処理されたものでも良く、その場合のサイジング処理の方法は、プレサイジング剤によるプレサイジング工程と、上記の重合体を含むサイジング剤による主サイジング工程と、を有する。このサイジング処理により、炭素繊維束の収束性をより高めることが可能であり、同時に、炭素繊維束とマトリックス樹脂との親和性を高めることが可能である。

[0042] 特に、本発明で好適なサイジング剤として、

(i) 重量平均分子量が45,000以下、かつ、ASTM D1386に準じて測定された酸価が23〜120mgKOH/gである、酸変性されたポリプロピレン樹脂(化合物a1)を少なくとも35質量%含むサイジング剤、

(ii) 数平均分子量が45,000以下、かつ、ASTM D1386に準じて測定された酸価が23〜120mgKOH/gである、酸変性されたポリプロピレン樹脂(化合物a2)を少なくとも35質量%と、オレフィン系熱可塑性エラストマー樹脂(化合物b)を少なくとも5質量%とを含むサイジング剤、

(iii) エチレンまたはプロピレンと、エポキシ基含有モノマーとを共重合した共重合物(化合物c)を少なくとも40質量%含むサイジング剤、

(iv) エチレンまたはプロピレンと、エポキシ基含有モノマーと、アクリル酸エステルとを共重合した共重合物(化合物d)を少なくとも40質量%含むサイジング剤、

(v) 上記化合物c及び上記化合物dからなる共重合物成分を少なくとも40質量%含

むサイジング剤、
などが挙げられる。

[0043] 上記の(i)で示すサイジング剤の必須成分である、酸変性されたポリプロピレン樹脂(化合物a1)は、炭素繊維束と、ポリオレフィン系樹脂等のマトリックス樹脂との複合化の際に、分子中の酸基が炭素繊維束の単繊維表面と又は炭素繊維束表面に付着したプレサイジング剤との相互作用を増強する一方、骨格のポリプロピレン鎖が分子の絡み合いによりマトリックス樹脂と強固な結合を生じさせる、有効なカップリング剤として働く成分である。そのために、酸変性されたポリプロピレン樹脂(化合物a1)は、サイジング剤中に35質量%以上含むことが好ましい。40質量%以上含むことがより好ましい。

[0044] 酸変性されたポリプロピレン樹脂(化合物a1)の重量平均分子量は、好ましくは45,000以下、より好ましくは30,000以下、さらに好ましくは20,000以下である。45,000を超える重量平均分子量の場合、界面相近傍でのモビリティが十分でなく、マトリックス樹脂との分子同士の絡み合いの程度が小さく、界面接着性を十分に強くすることができない場合がある。また、炭素繊維束と樹脂の界面相におけるカップリング効果を発揮させるための必要な分子の長さの観点から、重量平均分子量は500以上が好ましい。ここで、重量平均分子量は、GPCで測定されるものである。

[0045] また、酸変性されたポリプロピレン樹脂(化合物a1)のASTM D1386に準じて測定された酸価は、好ましくは23〜120mgKOH/g、より好ましくは29〜90mgKOH/g、さらに好ましくは35〜80mgKOH/g、特に好ましくは40〜75mgKOH/gである。酸価が23mgKOH/g未満では、炭素繊維束の単繊維表面と又は炭素繊維束表面に付着したプレサイジング剤との相互作用が小さく、高い界面接着性は得られない場合がある。一方、酸価が120mgKOH/gを超える場合は、マトリックス樹脂、特にポリオレフィン系樹脂との親和性が低下し、その結果分子との絡み合いが十分に生じず、界面接着性を十分に強くすることができない場合がある。

[0046] このような酸変性されたポリプロピレン樹脂(化合物a1)としては、吉村油化学(株)製GF-101(商品名、水系エマルジョン)、クラリアント社製Hostamont AR503、AR504(商品名)等が具体的に挙げられる。

- [0047] 上記の(i)で示すサイジング剤には、さらに、オレフィン系熱可塑性エラストマー樹脂(化合物b)を5質量%以上含むことが好ましい。オレフィン系熱可塑性エラストマー樹脂(化合物b)は、炭素繊維束に十分な収束性とドレープ性を付与することを可能にするものである。またポリオレフィン系樹脂等のマトリックス樹脂との十分な親和性を確保することができる。より好ましくは8質量%以上である。また、酸変性されたポリプロピレン樹脂(化合物a1)とオレフィン系熱可塑性エラストマー樹脂(化合物b)とは、質量比で15/1〜1/1であることが好ましい。
- [0048] オレフィン系熱可塑性エラストマー(化合物b)の、ASTM D1525-70に準じて測定されたビカット軟化点は、120℃以下であることが好ましい。より好ましくは110℃以下、さらに好ましくは90℃以下である。これは、炭素繊維束の単繊維表面に、サイジング剤を水に溶解または分散させた水系サイジング剤溶液を付着させ、その後水を蒸発させる工程が一般に140℃程度で行われるのに対し、その際オレフィン系熱可塑性エラストマー樹脂(化合物b)が十分に軟化している方が、乾燥後の炭素繊維束の収束性が良好となるためである。
- [0049] このようなオレフィン系熱可塑性エラストマー樹脂(化合物b)としては、吉村油化学(株)製GFE-1030(商品名、水系エマルジョン)、出光石油化学(株)製TPO-M142、R110E、T310E(以上、商品名)等が具体的に挙げられる。
- [0050] 上記の(ii)で示すサイジング剤の必須成分である、酸変性されたポリプロピレン樹脂(化合物a2)は、炭素繊維束と、ポリオレフィン系樹脂等のマトリックス樹脂との複合化の際に、分子中の酸基が炭素繊維束表面との相互作用を増強する一方、骨格のポリプロピレン鎖が分子の絡み合いによりマトリックス樹脂と強固な結合を生じさせる、有効なカップリング剤として働く成分である。
- [0051] 酸変性されたポリプロピレン樹脂(化合物a2)の数平均分子量は、好ましくは45,000以下、より好ましくは30,000以下、さらに好ましくは20,000以下、特に好ましくは10,000以下であることが望ましい。45,000を超える分子量の場合、界面相近傍でのモビリティが十分でなく、マトリックス樹脂との分子同士の絡み合いの程度が小さく、界面接着性を十分に強くすることができない場合がある。また、炭素繊維束と樹脂の界面相におけるカップリング効果を発揮させるための必要な分子の長さの観点

から、数平均分子量は500以上が好ましい。ここで、数平均分子量は、GPCで測定されるものである。

- [0052] また、酸変性されたポリプロピレン樹脂(化合物a2)のASTM D1386に準じて測定された酸価は、好ましくは23〜120mgKOH/g、より好ましくは29〜90mgKOH/g、さらに好ましくは35〜80mgKOH/gである。酸価が23mgKOH/g未満では、炭素繊維束の単繊維表面と又は炭素繊維束表面に付着したプレサイジング剤との相互作用が小さく、高い界面接着性は得られない場合がある。一方、酸価が120mgKOH/gを超える場合は、マトリックス樹脂、特にポリオレフィン系樹脂との親和性が低下し、その結果分子との絡み合いが十分に生じず、界面接着性を十分に強くすることができない。
- [0053] このような酸変性されたポリプロピレン樹脂(化合物a2)としては、吉村油化学(株)製GF-101(商品名、水系エマルジョン)、クラリアント社製Hostamont AR503、AR504(商品名)等が具体的に挙げられる。
- [0054] 上記の(ii)で示すサイジング剤に含まれるオレフィン系熱可塑性エラストマー樹脂(化合物b)は、炭素繊維束に十分な収束性とドレープ性を付与することを可能にするものである。またポリオレフィン系樹脂等のマトリックス樹脂との十分な親和性を確保することができる。
- [0055] オレフィン系熱可塑性エラストマー(化合物b)の、ASTM D1525-70に準じて測定されたビカット軟化点は、120℃以下であることが好ましい。より好ましくは110℃以下、さらに好ましくは90℃以下である。これは、炭素繊維束の単繊維表面に、サイジング剤を水に溶解または分散させた水系サイジング剤溶液を付着させ、その後水を蒸発させる工程が一般に140℃程度で行われるのに対し、その際オレフィン系熱可塑性エラストマー樹脂(化合物b)が十分に軟化している方が、乾燥後の炭素繊維束の収束性が良好となるためである。
- [0056] このようなオレフィン系熱可塑性エラストマー樹脂(化合物b)としては、吉村油化学(株)製GFE-1030(商品名、水系エマルジョン)、出光石油化学(株)製TPO-M142、R110E、T310E(以上、商品名)等が具体的に挙げられる。
- [0057] 上記の(ii)で示すサイジング剤は、上記の酸変性されたポリプロピレン樹脂(化合

物a2)を35質量%以上、好ましくは40質量%以上と、オレフィン系熱可塑性エラストマー樹脂(化合物b)を5質量%以上、好ましくは8質量%以上とを含む。これらの2つの化合物は、上述のような重要な役割を担っていることから、その役割の効果的発現させるために、それぞれ独立して最低の含有量が決定される。酸変性されたポリプロピレン樹脂(化合物a2)とオレフィン系熱可塑性エラストマー樹脂(化合物b)とは、質量比で15/1〜1/1であることが好ましい。

[0058] 上記の(iii)〜(v)で示すサイジング剤の必須成分である、エチレンまたはプロピレンと、エポキシ基含有モノマーとを共重合した共重合物(化合物c)、あるいは、エチレンまたはプロピレンと、エポキシ基含有モノマーと、アクリル酸エステルとを共重合した共重合物(化合物d)、の一方または両方からなる共重合物成分は、ポリオレフィン系樹脂等のマトリックス樹脂と炭素繊維束とのカップリング剤として、非常に効率よく作用する。これはポリマーの主骨格が、エチレンまたはプロピレンユニットより形成されているため、マトリックス樹脂との相溶性に非常に優れ、更に分子中にエポキシ基を有するため炭素繊維束の単繊維表面と又は炭素繊維束表面に付着したプレサイジング剤と強固な化学的相互作用を形成することが可能であるからである。これらの共重合物成分は、サイジング剤中に、好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上含む。40質量%未満では、この共重合成分による界面接着性向上機能を十分に発揮させることができない場合がある。エチレンまたはプロピレンと、エポキシ基含有モノマーとを共重合した共重合物(化合物c)を単独で使用することもでき[(iii)]、エチレンまたはプロピレンと、エポキシ基含有モノマーと、アクリル酸エステルとを共重合した共重合物(化合物d)を単独で使用することもでき[(iv)]、エチレンまたはプロピレンと、エポキシ基含有モノマーとを共重合した共重合物(化合物c)と、エチレンまたはプロピレンと、エポキシ基含有モノマーと、アクリル酸エステルとを共重合した共重合物(化合物d)を併用することもできる[(v)]。

[0059] これらの共重合物成分におけるエポキシ基含有モノマー由来のユニットの比率は、特に制限はないが、エポキシ基の作用を発現させることができるのは、好ましくはモル比率で5%以上、より好ましくは10%以上である。また、これらの共重合物成分のビカッ軟化点は、特に制限はないが、好ましくは120℃以下、より好ましくは110℃

以下、更に好ましくは90℃以下のものである。これは、既に述べたように、乾燥工程後の炭素繊維束に良好な収束性を付与できるからである。

- [0060] このような、エチレンまたはプロピレンと、エポキシ基含有モノマーとを共重合した共重合物(化合物c)としては、住友化学(株)製ボンドファースト2C、ボンドファーストE(以上、商品名)、日本ポリオレフィン(株)製レクスパールRA3150(商品名)、住友精化(株)製セポルジョンG118(商品名)等が挙げられる。また、エチレンまたはプロピレンと、エポキシ基含有モノマーと、アクリル酸エステルとを共重合した共重合物(化合物d)としては、住友化学(株)製ボンドファースト7L、ボンドファースト7M(以上、商品名)等が挙げられる。
- [0061] 上記の(iii)ー(v)で示すサイジング剤は、さらに、エチレンまたはプロピレンと、アクリル酸エステルと、酸無水基を含有するモノマーとの共重合物(化合物e)を含むことが好ましい。エチレンまたはプロピレンと、アクリル酸エステルと、酸無水基を含有するモノマーとの共重合物(化合物e)も、ポリオレフィン系樹脂等のマトリックス樹脂と炭素繊維束とのカップリング剤として、非常に効率よく作用する。これはポリマーの主骨格が、エチレンまたはプロピレンユニットより形成されているため、マトリックス樹脂との相溶性に非常に優れ、更に分子中に酸基を有するため、炭素繊維束の単繊維表面と又は炭素繊維束表面に付着したプレサイジング剤と強い化学的相互作用を形成することが可能であるからである。エチレンまたはプロピレンと、アクリル酸エステルと、酸無水基を含有するモノマーとの共重合物(化合物e)は、サイジング剤中に、40質量%以上、さらに50質量%以上含むことが好ましい。40質量%未満では、この化合物を添加したことによる界面接着性向上機能が十分発揮されないことがある。
- [0062] エチレンまたはプロピレンと、アクリル酸エステルと、酸無水基を含有するモノマーとの共重合物(化合物e)のビカット軟化点は、特に制限はないが、好ましくは120℃以下、より好ましくは110℃以下である。これは、既に述べたように、乾燥工程後の炭素繊維束に良好な収束性を付与できるからである。
- [0063] このような、エチレンまたはプロピレンと、アクリル酸エステルと、酸無水基を含有するモノマーとの共重合物(化合物e)としては、住友化学(株)製ボンダイン(登録商標)シリーズ、日本ポリオレフィン(株)製レクスパールETシリーズ(商品名)、住友精化(

株)製セボルジョンM220E(商品名)等が具体的に挙げられる。

- [0064] 以上のような実施形態における炭素繊維束へのサイジング剤の付着量には特に制限が無く、サイジング剤による所望の機能を発現させるための必要量とすれば良い。例えば、連続繊維の状態の炭素繊維束においては、その付着量は全体の0.3〜5質量%であることが好ましい。特に好ましくは0.8〜4質量%である。また、所定の長さに切断された状態の炭素繊維束においては1〜5質量%であることが好ましい。特に好ましくは1.2〜4質量%である。サイジング剤が少なすぎると、収束性が不足し、切断された束の形態安定性が悪くなる場合があり、サイジング剤が多すぎると、樹脂との混合工程での濡れ性と単繊維へのバラケ性が著しく悪くなる場合がある。なお、炭素繊維束におけるサイジング剤の付着量とは、炭素繊維束全体に対する水以外の成分量として、SACMA法 SRM14-90に準拠し、熱分解法により測定したサイジング剤の付着量である。プレサイジング処理をしている場合は、別途測定したプレサイジング剤の付着量を引くことで求められる。

[0065] [サイジング処理方法]

上記のようなサイジング剤で、炭素繊維束をサイジング処理する際、通常、サイジング剤が水に溶解または分散した状態の水系サイジング剤溶液を用いて、炭素繊維束をサイジング処理する。工業的な生産を考えると、安全面、経済面から、サイジング剤が水に分散した水性エマルションを用いてサイジング処理することが好ましい。その場合、構成成分を水に均一に分散させる目的で、界面活性剤が乳化剤として用いられる。この時の乳化剤としては、特に限定されるものではなく、アニオン系、カチオン系、ノニオン系乳化剤等を用いることができる。中でも、アニオン系又はノニオン系乳化剤が、乳化能力が高く、また低価格のため好ましい。また、後述するように、水性エマルションにシランカップリング剤を添加する場合、シランカップリング剤の水中での安定性、更に成形品の物性安定性の点からノニオン系乳化剤が特に好ましい。

- [0066] ノニオン系乳化剤としては、ポリエチレングリコール型(高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物など)、多価アルコール型(グリセリンの脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、脂肪酸アルカ

ノールアミドなど)などの乳化剤が挙げられる。ただし、ノニオン系乳化剤のHLBは通常8〜20のものを用いる。HLBがこの範囲外のノニオン系乳化剤を用いると、安定な水性エマルションが得られないことがある。

- [0067] アニオン系乳化剤としては、カルボン酸塩型(オレイン酸カリウム、オレイン酸ナトリウムなど)、スルホン酸塩型(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなど)、硫酸エステル塩型(ラウリル硫酸ナトリウムなど)などが挙げられる。中和剤としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸カリウム、炭酸カルシウム、重炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、重炭酸マグネシウム、モノラウリルアミン、トリメチルアミン、ジメチルモノエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、アンモニアなどが挙げられる。還元剤としては、亜硫酸ナトリウムなどが挙げられる。
- [0068] 乳化方法としては、攪拌翼を備えたバッチを用いる方法、ボールミルを用いる方法、振盪器を用いる方法、ガウリンホモジナイザなどの高せん断乳化機を用いる方法などが挙げられる。乳化温度は、用いるサイジング剤の軟化温度より高く設定することで、十分な安定性を有する水性エマルションが得られる。乳化に要する時間は、通常数分〜2時間である。乳化後は、室温まで冷却を行うことにより、水性エマルションが得られる。水性エマルションの濃度は特に限定はないが、サイジング剤の濃度で5〜60質量%となるように水で希釈される。
- [0069] サイジング剤が分散した水性エマルションには、必要に応じて、他のサイジング剤(例えば、酢酸ビニル樹脂エマルション、ウレタン樹脂エマルション、アクリル樹脂エマルション、エポキシ樹脂エマルションなど)や、シランカップリング剤、帯電防止剤と併用することができ、さらに潤滑剤や平滑剤とも併用することができる。
- [0070] シランカップリング剤としては、分子中にエポキシ基、ビニル基、アミノ基、メタクリル基、アクリル基、及び直鎖アルキル基のいずれか1つを有するシランカップリング剤などが使用できる。シランカップリング剤は1種のみ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いることもできる。シランカップリング剤の中でも、特に、分子中にエポキシ基、アミノ基、直鎖アルキル基を有するエポキシシラン系、アミノシラン系、直鎖アルキ

ルシラン系が好適である。エポキシシラン系シランカップリング剤のエポキシ基としては、グリシジル基、脂環式エポキシ基等が好適であり、かかるシランカップリング剤としては、日本ユニカー(株)製A-186、A-187、AZ-6137、AZ-6165(以上、商品名)等が具体的に挙げられる。アミノシラン系シランカップリング剤としては、1級アミン、2級アミン或いはその双方を有するものが挙げられ、日本ユニカー(株)製A-1100、A-1110、A-1120、Y-9669、A-1160(以上、商品名)等が具体的に挙げられる。また、直鎖アルキルシラン系としては、ヘキシル基、オクチル基、デシル基を有するものが挙げられ、日本ユニカー(株)製AZ-6171、AZ-6177(以上、商品名)、信越シリコーン(株)製KBM-3103C(商品名)等が具体的に挙げられる。

[0071] シランカップリング剤の量は、サイジング剤が分散した水性エマルジョンの水以外の総成分量(総固形分量)100質量%に対して、5質量%以下、好ましくは4質量%以下であることが望ましい。添加量が5質量%を超えると、シランカップリング剤の架橋が進行し、炭素繊維束が硬く脆弱となり、縦割れが発生しやすくなり、更に界面接着性を低下させる原因となる恐れがある。

[0072] 上記のような、サイジング剤を含む水系サイジング剤溶液を用いて、サイジング処理する方法としては、例えば、水系サイジング剤溶液中にロールの一部を浸漬させ表面転写した後、このロールに単繊維からなる炭素繊維束を接触させて水系サイジング剤溶液を付着させるタッチロール方式、単繊維からなる炭素繊維束を直接水系サイジング剤溶液中に浸漬させ、その後必要に応じてニップロールを通過させて水系サイジング剤溶液の付着量を制御する浸漬方式などが挙げられる。中でもタッチロール方式が好適であり、さらに炭素繊維束を複数のタッチロールに接触させ、複数段階で水系サイジング剤溶液を付着させる方式が、サイジング剤の付着量や束幅制御の観点から特に好適である。その後、必要に応じて、予備乾燥、熱処理を行う。詳細な条件は、炭素繊維束が所望の特性を発現するように、適宜選択すれば良い。

[0073] [サイジング処理された炭素繊維束]

本発明における炭素繊維束は、連続繊維の状態でも、所定の長さに切断された状態でも良い。

[0074] また、所定の長さに切断された状態の炭素繊維束は、目付が0.4〜15g/mであ

ることが好ましい。炭素繊維束の目付が0.4g/m未満では、経済的に不都合であり、更にペレット製造工程での炭素繊維束の導入工程通過性を悪化させる場合がある。一方、15g/mを越える場合は、水系サイジング剤溶液の炭素繊維束への浸透が完全に行わせることが難しくなり、形状の安定した炭素繊維束を製造することが難しい場合がある。より好ましくは0.6〜10g/m、特に好ましくは0.8〜8g/mである。

[0075] 炭素繊維束の切断方式としては、特に制限はないが、ロータリーカッター方式等が好適である。また、切断長(炭素繊維束の長さ)は、2〜30mm、好ましくは4〜24mm、より好ましくは6〜20mmとすることが望ましい。ロータリーカッター方式では、用いる装置の歯先間隔を調節することにより切断長を調整することができる。

[0076] ロータリーカッター方式での切断に際しては、炭素繊維束厚みが厚くなり過ぎると切り損じを生じたり、ロータに炭素繊維束が巻き付いて操作不能になったり、切断後の形状不良が生じたりするので、炭素繊維束厚みは薄い方が有利である。また、炭素繊維束の目付が1.5g/mを超える太目付の炭素繊維束の場合、炭素繊維束をできるだけ開繊させ、炭素繊維束内部まで水系サイジング剤溶液を均一に付着させることが重要である。従って、ガイドロール、コームガイド、スプレッダーバー等を用いて、炭素繊維束の幅/厚みが大きくなるように制御しながら、かつ炭素繊維束には実質的に撚りの無いように走行させることが好ましい。

[0077] ただし、所定長さに切断された炭素繊維束は、幅が広くなると繊維配向方向に沿って縦割れし易くなり、製造中や製造後の使用時にその形態を維持することが困難な傾向にある。このことは特に太目付の炭素繊維束において顕著である。したがって、幅/厚みが3〜10になるように、ロータリーカッターに付随するガイドの幅を調節し、炭素繊維束の幅を制御することが好ましい。幅/厚みが3以上であると、ロータリーカッターでの切断工程でのミスカットの発生を抑制することができる。また、幅/厚みが10を超えると、切断時のミスカットが発生し難くなるものの、厚みが薄くなりすぎて切断後に炭素繊維束の縦割れが生じ易くなり、後の工程通過性が悪化する恐れがある。また、太目付の炭素繊維束を汎用タイプ並みに薄く広げて切断するには、同時に処理可能な炭素繊維本数が減少し、その減少分を補うためにカッターの幅広化或いは処理速度の高速化等必要となり、設備面の負荷や生産効率の低下を招く恐れがある。

[0078] この切断は、炭素繊維束に水系サイジング剤溶液を付着させた後、湿潤状態にある炭素繊維束に対して行うのが好ましい。これは、水系サイジング剤溶液の表面張力による収束効果と、切断時の衝撃性のせん断力を湿潤状態の柔軟な状態で吸収して繊維割れを防ぐことを利用したものである。この切断時においては、炭素繊維束の含水率が20～60質量%、特に25～50質量%の湿潤状態であると好ましい。含水率が20質量%未満では、切断時に繊維割れや毛羽が発生しやすくなる恐れがある。また、含水率が60質量%を超えると、単繊維表面に水が過剰に付着した状態となるため、水の表面張力により単繊維が丸く収束し、切断時にミスカットや刃の目詰まりの発生頻度が高くなる恐れがある。また、必要に応じて、含水率を調整するために、切断前に水や水系サイジング剤溶液を用いて、追加処理を行ってもよい。

[0079] 切断後に炭素繊維束を乾燥する方法としては、熱風乾燥法等が挙げられる。また、熱風乾燥法を採用する場合、水分の蒸発効率を向上させると共に、炭素繊維束同士の接着を防止するために、振動させた状態で移送しながら乾燥を行うことが好ましい。なお、乾燥時の振動が強すぎると、繊維割れが発生し易くなり、束幅／厚みが3未満の炭素繊維束の割合が多くなる。また、振動が弱すぎると、繊維同士の擬似接着が起こり、団子状になってしまう。従って、適切な振動条件に設定する必要がある。また、細分化された炭素繊維束を振るい落とすだけでなく、熱風の通りをよくするために、メッシュ振動板上を移送させながら、振動乾燥することがより好ましい。また、乾燥効率を向上させるために、赤外線放射等の補助手段を併用することもできる。

[0080] [熱可塑性樹脂組成物]

本発明の炭素繊維束は、マトリックス樹脂となる熱可塑性樹脂とを混練することにより、熱可塑性樹脂組成物とすることができる。炭素繊維束の熱可塑性樹脂への混練に際しては、連続または所定の長さに切断された状態の炭素繊維束を押出機に供給し、熱可塑性樹脂と混練してペレットとすることが好ましい。また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、射出成形法等の公知の成形法により成形することにより、任意の形状の成形品(炭素繊維強化複合成形品)を提供することができる。

[0081] 本発明の熱可塑性樹脂組成物を調製するに当たっては、本発明の炭素繊維束を好ましくは3～60質量%、より好ましくは5～50質量%配合する。炭素繊維束を3質

量%以上配合することにより成形品の機械物性向上効果が顕著に発現する。また、60質量%を超えると、それ以上の著しい向上効果が得られないと共に、ペレット製造時の工程安定性が低下し、またペレットに斑等が生じ、成形品の品質安定性が悪化する恐れがある。

[0082] 本発明でマトリックス樹脂として用いられる熱可塑性樹脂としては、特に制限はないが、炭素繊維束の単繊維表面に付着したサイジング剤との親和性の観点から、ポリオレフィン系樹脂が最適であり、他にはポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、ナイロン樹脂、ポリフェニレンサルフィド樹脂、ポリエーテルサルフィン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエステル樹脂及びこれらのアロイ系樹脂の群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。特にポリオレフィン系樹脂をマトリックス樹脂として用いる場合、機械特性をより向上させる目的で、各種の変性ポリオレフィン樹脂を少量添加してもよい。

[0083] 本発明の熱可塑性樹脂組成物を成形した成形品は、機械物性に優れると共に、生産性、経済性に優れる。このような成型品は、車輛用部品、携帯用電化製品のハウジング部品、一般家電製品のハウジング部品等に好適である。

実施例

[0084] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明する。なお、本実施例における各種特性の測定、評価は、以下の方法により行った。

[0085] 「炭素繊維束の単繊維表面の皺の深さ」

本発明における炭素繊維束の単繊維表面に存在する皺の深さは、円周長さ $2\mu\text{m}$ ×繊維軸方向長さ $1\mu\text{m}$ の領域での最高部と最低部の高低差によって規定される。高低差は、走査型原子間力顕微鏡(AFM)を用いて単繊維の表面を走査して得られる表面形状を基に測定した。具体的には以下の通りである。

[0086] 炭素繊維束の単繊維を数本試料台上にのせ、両端を固定し、さらに周囲にドータイトを塗り測定サンプルとする。原子間力顕微鏡(セイコーインスツルメンツ社製、SPI 3700/SPA-300(商品名))によりシリコンナイトライド製のカンチレバーを使用し、AFMモードにて単繊維の円周方向に $2\sim 7\mu\text{m}$ の範囲を、繊維軸方向長さ $1\mu\text{m}$ に渡り少しづつづらしながら繰り返し走査し、得られた測定画像を二次元フーリエ変換

にて低周波成分をカットしたのち逆変換を行う。そうして得られた単繊維の曲率を除いた断面の平面画像より、円周長さ $2\mu\text{m}$ ×繊維軸方向長さ $1\mu\text{m}$ の領域での最高部と最低部の高低差を読み取って評価した。

[0087] 「炭素繊維束の単繊維断面の長径と短径との比(長径/短径)」

内径1mmの塩化ビニル樹脂製のチューブ内に測定用の炭素繊維束を通した後、これをナイフで輪切りにして試料とする。ついで、その試料を、断面が上を向くようにしてSEM試料台に接着し、さらにAuを約10nmの厚さにスパッタリングしてから、走査型電子顕微鏡(PHILIPS社製、XL20(商品名))により、加速電圧7.00kV、作動距離31mmの条件で断面を観察し、単繊維断面の長径および短径を測定することで評価した。

[0088] 「ストランド強度、弾性率」

JIS R7601に準拠して評価した。

[0089] 「プレサイジング剤の付着量」

JIS R7601に準拠して、メチルエチルケトンによるソックスレー抽出法によりプレサイジング処理後の炭素繊維束のプレサイジング剤付着量を測定した。

[0090] 「サイジング剤の付着量」

SACMA法 SRM14-90に準拠し熱分解法により、サイジング処理後における炭素繊維束のサイジング剤の付着量を測定した。プレサイジング処理をしている場合は、別途測定したプレサイジング剤の付着量に対する増加分をサイジング剤の付着量として算出した。

[0091] 「含水量」

所定長さに切断された炭素繊維束を、 110°C 1時間乾燥させ、その乾燥前後の質量変化分を含水量とした。

[0092] 「Si量」

炭素繊維束を、風袋既知の白金るつぼに入れ $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ マッフル炉で灰化し、その質量を測定して灰分を求める。次に炭酸ナトリウムを規定量加え、バーナーで溶解し、DI水(イオン交換水)で溶解しながら50mlポリメスフラスコに定容する。本試料をICP発光分析法によりSiの定量を行う。

[0093] 「成型品の機械特性の評価」

引張り破断強度はJIS K7113、曲げ強さ、弾性率はJIS K7203、アイゾット強度(1/8”ノッチ、1/8”反ノッチ)はASTM D256に準拠し評価した。なお、これらの測定は室温で行った。

[0094] <炭素繊維束(原料)>

ポリアクリル繊維を原料とする12000本又は50000本のフィラメントよりなる炭素繊維束TR50S、TR30L、MR40、TR40(商品名、三菱レイヨン(株)製、プレサイジング未処理品)を原料として用いた。

[0095] さらに、以下の方法により炭素繊維束(原料)CF1も調製した。

[0096] アクリロニトリル系重合体をジメチルアセトアミドに溶解した紡糸原液を、濃度50〜70質量%、温度30〜50℃のジメチルアセトアミド水溶液からなる第1凝固浴中に吐出して凝固糸とした。次いで、その凝固糸を濃度50〜70質量%、温度30〜50℃のジメチルアセトアミド水溶液からなる第2凝固浴中にて所定量の延伸を施し、さらに4倍以上の湿熱延伸を行い、炭素繊維前駆体繊維束を得た。炭素繊維前駆体繊維束の断面の長径と短径との比、表面に形成される皺の深さは、第2凝固浴の濃度および温度、さらに延伸条件を変更することにより調整することができる。その後、炭素繊維前駆体繊維束の安定性維持を目的に、シリコン系の油剤を付着させた。

[0097] ついで、複数の炭素繊維前駆体繊維束を平行に揃えた状態で耐炎化炉に導入し、200〜300℃に加熱された空気などの酸化性気体を炭素繊維前駆体繊維束に吹き付けることによって、炭素繊維前駆体繊維束を耐炎化して耐炎繊維束を得た。ついで、この耐炎繊維束を炭素化炉に導入し、不活性雰囲気中、1200〜1400℃の温度で炭素化し、その後、樹脂との親和性を向上させる目的で、湿式電解酸化処理により表面に酸素含有官能基を導入して、炭素繊維束(原料)CF1とした。

[0098] 以上の炭素繊維束(原料)の特性を表1に示した。

[0099] [表1]

表 1

炭素繊維束(原料)	TR50S	TR30L	MR40	TR40	CF1
繊維深さ (nm)	100	100	10	10	100
長径/短径	1.08	1.08	1.00	1.00	1.08
目付 (g/m)	0.80	3.33	0.60	0.83	0.80
単繊維数	12,000	50,000	12,000	12,000	12,000
Si量 (ppm)	300	300	140	140	900
ストランド強度 (MPa)	4700	4400	4500	4500	4600
ストランド弾性率 (GPa)	240	240	295	235	240

＜プレサイジング処理＞

必要に応じて、前述した炭素繊維束(原料)にエポキシ化合物からなる水分散タイプのプレサイジング剤によりプレサイジング処理を行い、乾燥後、ポビンに巻取った。プレサイジング剤としては、以下の組成のプレサイジング剤を用い、付着量が0.5質量%になるように条件を調整した。

[0100] 主剤

- ・ジャパンエポキシレジン(株)製「エピコート828」(商品名) 50質量部
- ・ジャパンエポキシレジン(株)製「エピコート1001」(商品名) 30質量部

乳化剤

- ・旭電化(株)製「プルロニックF88」(商品名) 20質量部

＜炭素繊維束I～XVIの製造＞

表4、5に示す炭素繊維束(原料)を開織バーと炭素繊維幅規制バーとを複数回交互に通過させ、所定の炭素繊維幅とした後、所定のサイジング剤でのサイジング処理を行った。サイジング剤としては、表2に示す化合物を用いて表3に示す割合で配合して調製したサイジング剤A～Jのうち、表4、5に示すものを用いた。なお、水の量を調整し、サイジング剤濃度を表4～6に示すように調整した水系エマルションを使用した。また、水系エマルションを付着させる方式としては、下記のタッチロール方式を採用した。

[0101] タッチロール方式

水系エマルションの槽にタッチロールの一部を浸漬し、タッチロール表面に転写した後、タッチロール表面に炭素繊維束(原料)を接触させることにより水系エマルションを付着させた。なお、2個のタッチロールを用い、炭素繊維束(原料)の表裏2面に

対して実施した。

[0102] 次に、ロータリーカッターを用いて炭素繊維束を所定長さ(6mm)に切断し、最後に、150℃に設定された床振動式熱風乾燥炉に連続的に投入し乾燥させることにより、炭素繊維束I〜XVIを得た。

[0103] なお、用いた水系エマルジョンはいずれも乳化安定性が良好であり、サイジング処理時の炭素繊維束の通過性および切断工程とも良好であった。乾燥後、炭素繊維束にはいずれも割れが発生しなかった。製造した炭素繊維束I〜XVIの評価結果を表4、5に示す。

[0104] [表2]

表2

種類	品番 (商品名)	詳細
化合物a	GF-101	酸変成ポリプロピレン [水系エマルジョン(10質量%以下乳化剤含有)] 数平均分子量:4500、酸価:47mgKOH/g 吉村油化学(株)製
化合物b	GFE-1030	オレフィン系熱可塑性エラストマー [水系エマルジョン(10質量%以下乳化剤含有)] ビッカート軟化点:56℃ 吉村油化学(株)製
化合物c	セボルジョン G118	エチレンまたはプロピレンと、エポキシ基含有モノマーとの共重合物 (主成分:エチレン-クリシジルメタクリレート共重合体) [水系エマルジョン(10質量%以下乳化剤含有)] ビッカート軟化点:70℃ 住友精化(株)製
化合物d	ポントファースト 7M	エチレンまたはプロピレンと、エポキシ基含有モノマーと、 アクリル酸エステルとの共重合物 (主成分:エチレン-クリシジルメタクリレート-アクリル酸メチル共重合体) [乳化剤*を20質量%添加した水系エマルジョンとして使用] ビッカート軟化点:25℃以下 住友化学(株)製
化合物e	セボルジョン M220E	エチレンまたはプロピレンと、アクリル酸エステルと、 酸無水基を含有するモノマーとの共重合物 (主成分:エチレン-アクリル酸エチル-無水マレイン酸共重合体) [水系エマルジョン(10質量%以下乳化剤含有)] ビッカート軟化点:60℃ 住友精化(株)製
その他	OREVAC CA100	酸変成ポリプロピレン [乳化剤*を20質量%添加した水系エマルジョンとして使用] 酸価:12mgKOH/g アトフィナシヤバン(株)製
	ハイトラン HW-930	ウレタン系サイジング剤 [水系エマルジョン] 大日本インキ化学工業(株)製
	エポキシ系 サイジング剤	エポキシ系サイジング剤 [水系エマルジョン、EP1001/EP1002/F88=40/40/20(質量比)] EP1001,EP1002:ビスフェノールAシクリシジルエーテル シヤバンエポキシレジン(株)製(商品名) F88:フルロニック型ポリエーテル(界面活性剤) 旭電化工業(株)製(商品名)
	A-187	エポキシシランカップリング剤 日本ユニカー(株)製
	A-1100	アミノシランカップリング剤 日本ユニカー(株)製

* 旭電化(株)製フルロニックF88(商品名)

[0105] [表3]

表 3

サイジング剤		A	B	C	D	E	F	G	H	I
化合物 a	GF-101	70				70	70			
化合物 b	GFE-1030	27				30	27	47		
化合物 c	セホルジョン G118		97		60					
化合物 d	ホントファースト 7M			97						
化合物 e	セホルジョン M220E				37					
その他	OREVAC CA100							50		
	ハイトラン HW-930								97	
	エポキシ系サイジング剤									97
	A-187	3	3	3	3			3	3	3
	A-1100						3			

※数字は、各成分中の水を除いた成分としての質量%を示す

[0106] [表4]

表 4

製造した炭素繊維束		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
炭素繊維束(原料)		TR50S	TR30L	TR50S	TR50S	TR50S	TR50S	TR50S	TR40
プレサイジング処理		無	無	無	無	無	無	無	無
サイジング剤	種類	A	A	B	C	D	E	F	A
	濃度(質量%)	6.0	6.5	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	5.0
	付着量(質量%)	2.5	2.7	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.0
含水量(質量%)		42	40	42	42	42	42	42	40
炭素繊維束幅(mm)		8	20	8	8	8	8	8	8
炭素繊維束幅/厚み		4	6	4	4	4	4	4	4
割れの有無		無	無	無	無	無	無	無	無

[0107] [表5]

表 5

製造した炭素繊維束		IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
炭素繊維束(原料)		MR40	CF1	TR50S	TR30L	TR50S	TR50S	TR50S	TR50S
プレサイジング処理		無	無	有	有	有	無	有	有
サイジング剤	種類	A	A	A	A	B	G	H	I
	濃度(質量%)	5.0	6.0	6.0	6.5	6.0	6.0	6.0	6.0
	付着量(質量%)	2.0	2.5	2.5	2.7	2.5	2.5	2.5	2.5
含水量(質量%)		40	42	42	40	42	42	42	42
炭素繊維束幅(mm)		6	8	8	20	8	8	8	8
炭素繊維束幅/厚み		4	4	4	6	4	4	4	4
割れの有無		無	無	無	無	無	無	無	無

(実施例1〜13、比較例1〜3)

<熱可塑性樹脂組成物のペレット及び成形品の製造>

ポリプロピレン樹脂(EPR共重合ポリプロピレン、商品名:J-5051HP、出光石油化

学(株)製)68質量部と、変成ポリプロピレン樹脂(無水マレイン酸共重合ポリプロピレンマスターバッチP503、三菱化学(株)製)12質量部とを250℃に加熱した二軸押出機に供給し、サイドフィーダーより表6、7に示した炭素繊維束20質量部を供給し混練して、熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。なお、全ての例において、二軸押出機内での滞留はみられなかった。

[0108] 得られた熱可塑性樹脂組成物のペレットを20mm φ、35オンスのスクリーインライン成形機で、シリンダー温度250℃、金型温度60℃の条件で成型品を作製した。得られた成型品の機械特性を表6、7に示す。実施例1～13の成型品は、比較例1～3の成型品に比べて、引張り破断強度、曲げ強さ、アイゾット強度に優れており、本発明の炭素繊維束は良好な界面接着性を有していることが分かった。

[0109] [表6]

表 6

	実 施 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
炭素繊維束	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
引張り破断強度 (MPa)	110	100	95	95	95	105	100	80
曲げ強さ (MPa)	150	140	135	135	134	145	140	115
曲げ弾性率 (MPa)	7500	7400	7300	7400	7300	7400	7400	7200
アイゾット強度 [1/8"ノッチ] (J/m)	80	75	75	72	70	85	75	70
アイゾット強度 [1/8"反ノッチ] (J/m)	240	230	230	220	220	250	240	200

[0110] [表7]

表 7

	実 施 例					比 較 例		
	9	10	11	12	13	1	2	3
炭素繊維束	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
引張り破断強度 (MPa)	75	90	135	125	120	67	65	57
曲げ強さ (MPa)	110	125	175	170	165	97	94	80
曲げ弾性率 (MPa)	8400	7200	7500	7400	7400	6800	6800	6300
アイゾット強度 [1/8"ノッチ] (J/m)	70	70	85	80	85	67	65	45
アイゾット強度 [1/8"反ノッチ] (J/m)	190	210	270	270	260	190	180	110

(実施例14、15、比較例4)

<熱可塑性樹脂組成物のペレット及び成型品の製造>

ポリプロピレン樹脂(EPR共重合ポリプロピレン、商品名:J-5051HP、出光石油化学(株)製)80質量部を250℃に加熱した二軸押出機に供給し、サイドフィーダーより表8に示した炭素繊維束20質量部を供給し混練して、熱可塑性樹脂組成物のペレ

ットを得た。なお、全ての例において、二軸押出機内での滞留はみられなかった。

- [0111] 得られた熱可塑性樹脂組成物のペレットを20mmφ、35オンスのスクリーインライン成形機で、シリンダー温度250℃、金型温度60℃の条件で成型品を作製した。得られた成型品の機械特性を表8に示す。実施例14、15の成型品は比較例4の成型品に比べて、引張り破断強度、曲げ強さ、アイゾット強度に優れており、本発明の炭素繊維束は良好な界面接着性を有していることが分かった。

- [0112] [表8]

表 8

	実施例		比較例
	14	15	4
炭素繊維束	XI	I	XVI
引張り破断強度 (MPa)	90	70	40
曲げ強さ (MPa)	105	90	56
曲げ弾性率 (MPa)	7300	7300	5100
アイゾット強度[1/8"ノッチ] (J/m)	80	70	50
アイゾット強度[1/8"反ノッチ] (J/m)	140	110	90

産業上の利用可能性

- [0113] 本発明の炭素繊維束は、マトリックス樹脂となる熱可塑性樹脂とを混練することにより、熱可塑性樹脂組成物とするのに好適である。また、さらに、その熱可塑性樹脂組成物を成形することにより、成型品(炭素繊維強化複合成品)とするのに好適である。そのような成型品は、機械物性に優れると共に、生産性、経済性に優れることから、車輛用部品、携帯用電化製品のハウジング部品、一般家電製品のハウジング部品等に好適である。

請求の範囲

- [1] 単繊維を複数有する炭素繊維束であって、
主鎖が炭素-炭素結合で形成され、側鎖の少なくとも一部または主鎖の末端の少なくとも一部に酸基を有し、ASTM D1386に準じて測定された酸価が23〜120mg KOH/gである重合体、あるいは、
主鎖が炭素-炭素結合で形成され、側鎖の少なくとも一部または主鎖の末端の少なくとも一部にエポキシ基及びエステル基の少なくとも一方を有する重合体、
を含むサイジング剤でサイジング処理された炭素繊維束。
- [2] エポキシ樹脂からなるプレサイジング剤でプレサイジング処理された後に、前記サイジング処理されたものである請求項1に記載の炭素繊維束。
- [3] 前記サイジング剤が、
重量平均分子量が45,000以下、かつ、ASTM D1386に準じて測定された酸価が23〜120mgKOH/gである、酸変性されたポリプロピレン樹脂(化合物a1)を少なくとも35質量%含むものである請求項2に記載の炭素繊維束。
- [4] 前記サイジング剤が、オレフィン系熱可塑性エラストマー樹脂(化合物b)を少なくとも5質量%含む請求項3に記載の炭素繊維束。
- [5] 前記化合物bの、ASTM D1525-70に準じて測定されたビカット軟化点が、120℃以下である請求項4に記載の炭素繊維束。
- [6] 前記化合物a1の、重量平均分子量が20,000以下、かつ、ASTM D1386に準じて測定された酸価が40〜75mgKOH/gである請求項3〜5のいずれかに記載の炭素繊維束。
- [7] 前記サイジング剤が、
エチレンまたはプロピレンと、エポキシ基含有モノマーとを共重合した共重合体(化合物c)を少なくとも40質量%含むものである請求項2に記載の炭素繊維束。
- [8] 前記単繊維が、前記単繊維の円周長さ2 μ m×繊維軸方向長さ1 μ mの領域での最高部と最低部の高低差が40nm以上である複数の皺を表面に有する請求項2〜7のいずれかに記載の炭素繊維束。
- [9] 前記サイジング剤に、エポキシ基、ビニル基、アミノ基、メタクリル基、アクリル基、及

び直鎖アルキル基のいずれか一つを分子中に有するシランカップリング剤が、5質量%を超えない範囲で含まれる請求項2～8のいずれかに記載の炭素繊維束。

- [10] 所定長さに切断された請求項2～9のいずれかに記載の炭素繊維束であって、前記サイジング剤の付着量が全体の1～5質量%である炭素繊維束。
- [11] 目付が0.4～15g/mであり、かつ、幅/厚みが3～10である請求項10に記載の炭素繊維束。
- [12] 単繊維を複数有する炭素繊維束の製造方法であって、
該炭素繊維束を、エポキシ樹脂からなるプレサイジング剤でプレサイジング処理する工程と、
該プレサイジング処理された炭素繊維束を、
主鎖が炭素-炭素結合で形成され、側鎖の少なくとも一部または主鎖の末端の少なくとも一部に酸基を有し、ASTM D1386に準じて測定された酸価が23～120mg KOH/gである重合体、あるいは、
主鎖が炭素-炭素結合で形成され、側鎖の少なくとも一部または主鎖の末端の少なくとも一部にエポキシ基及びエステル基の少なくとも一方を有する重合体
を含むサイジング剤を水に溶解または分散させた水系サイジング剤溶液を用いて、
該サイジング剤が全体の1～5質量%となるようにサイジング処理する工程と、
前記炭素繊維束を所定長さに切断する工程と、
所定長さに切断された前記炭素繊維束を乾燥する工程と
を有する炭素繊維束の製造方法。
- [13] 熱可塑性樹脂と、請求項2～11のいずれかに記載の炭素繊維束とを含む熱可塑性樹脂組成物であって、前記炭素繊維束の含有量が3～60質量%である熱可塑性樹脂組成物。
- [14] 前記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン系樹脂である請求項13に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [15] 請求項13または14に記載の熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形品。
- [16] 前記単繊維が、前記単繊維の円周長さ2 μm × 繊維軸方向長さ1 μm の領域での最高部と最低部の高低差が40nm以上である複数の皺を表面に有するものである請

求項1に記載の炭素繊維束。

- [17] 前記サイジング剤が、
数平均分子量が45,000以下、かつ、ASTM D1386に準じて測定された酸価が
23〜120mgKOH/gである、酸変性されたポリプロピレン樹脂(化合物a2)を少なく
とも35質量%と、
オレフィン系熱可塑性エラストマー樹脂(化合物b)を少なくとも5質量%と
を含むものである請求項16に記載の炭素繊維束。
- [18] 前記化合物bの、ASTM D1525-70に準じて測定されたビカット軟化点が、120
°C以下である請求項17に記載の炭素繊維束。
- [19] 前記サイジング剤が、
エチレンまたはプロピレンと、エポキシ基含有モノマーとを共重合した共重合物(化合
物c)、あるいは、
エチレンまたはプロピレンと、エポキシ基含有モノマーと、アクリル酸エステルとを共重
合した共重合物(化合物d)、
の一方または両方からなる共重合物成分を少なくとも40質量%含むものである請求
項16に記載の炭素繊維束。
- [20] 前記サイジング剤が、さらに、エチレンまたはプロピレンと、アクリル酸エステルと、酸
無水基を含有するモノマーとを共重合した共重合物(化合物e)を含む請求項19に
記載の炭素繊維束。
- [21] 前記単繊維の、断面の長径と短径との比が1.03〜1.20、かつ、ICP発光分析法
によって測定されるSi量が500ppm以下である請求項16〜20のいずれかに記載の
炭素繊維束。
- [22] 前記サイジング剤に、エポキシ基、ビニル基、アミノ基、メタクリル基、アクリル基、及
び直鎖アルキル基のいずれか1つを分子中に有するシランカップリング剤が、5質量
%を超えない範囲で含まれる請求項16〜21のいずれかに記載の炭素繊維束。
- [23] 所定長さに切断された請求項16〜22のいずれかに記載の炭素繊維束であって、
前記サイジング剤の付着量が全体の1〜5質量%である炭素繊維束。
- [24] 目付が0.4〜15g/mであり、かつ、幅/厚みが3〜10である請求項23に記載の

炭素繊維束。

- [25] 円周長さ $2\mu\text{m}$ ×繊維軸方向長さ $1\mu\text{m}$ の領域での最高部と最低部の高低差が 40nm 以上となる複数の皺を表面に有する単繊維を、複数有する炭素繊維束の製造方法であって、
該炭素繊維束を、
主鎖が炭素-炭素結合で形成され、側鎖の少なくとも一部または主鎖の末端の少なくとも一部に酸基を有し、ASTM D1386に準じて測定された酸価が $23\sim 120\text{mg KOH/g}$ である重合体、あるいは、
主鎖が炭素-炭素結合で形成され、側鎖の少なくとも一部または主鎖の末端の少なくとも一部にエポキシ基及びエステル基の少なくとも一方を有する重合体を含むサイジング剤を水に溶解または分散させた水系サイジング剤溶液を用いて、該サイジング剤が全体の $1\sim 5\text{質量\%}$ となるようにサイジング処理する工程と、
前記炭素繊維束の含水量を $20\sim 60\text{質量\%}$ に調整して、前記炭素繊維束を所定長さに切断する工程と、
所定長さに切断された前記炭素繊維束を乾燥する工程と
を有する炭素繊維束の製造方法。
- [26] 熱可塑性樹脂と、請求項16～24のいずれかに記載の炭素繊維束とを含む熱可塑性樹脂組成物であって、前記炭素繊維束の含有量が $3\sim 60\text{質量\%}$ である熱可塑性樹脂組成物。
- [27] 前記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、ナイロン樹脂、ポリフェニレンサルフィド樹脂、ポリエーテルサルフィン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエステル樹脂、及びこれらのアロイ系樹脂の群から選ばれる少なくとも1種である請求項26に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [28] 請求項26または27に記載の熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形品。